CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

Patent Number:

JP8281116

Publication date:

1996-10-29

Inventor(s):

TSUJI SHINJI; MURACHI MIKIO

Applicant(s)::

TOYOTA MOTOR CORP

Requested Patent:

☐ <u>JP8281116</u>

Application Number: JP19950084147 19950410

Priority Number(s):

IPC Classification:

B01J27/185; B01D53/86; B01D53/94

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To prevent the specific surface area of a carrier from being lowered at time of high temperature and to highly maintain the NOx storing capacity of NOx storing material. CONSTITUTION: This catalyst for purifying exhaust gas is composed of a carrier consisting of zirconium phosphate, at least one kind of NOx storing material selected from alkali metals, alkaline earth metals and rare earth elements carried on the carrier and catalytic noble metals carried on the carrier. In zirconium phosphate, heat resistance is high in itself and reaction with the NOx storing material is not caused. Since zirconium phosphate is an acidic oxide, SOx as an acidic oxide is kept away from it and sulfur poisoning is prevented.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A) (11)特許出願公開番号

特開平8-281116

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl.6	識別記号 庁内整理番号	FI	技術表示箇所							
B 0 1 J 27/1	185 ZAB	B 0 1 J 27/185 Z A B A								
B 0 1 D 53/8	36 ZAB	B 0 1 D 53/36 Z A B								
53/9	94	102H	102H							
		1 0 2 B	1 0 2 B							
		審査請求 未請求 請求項の数1 (OL (全 7 頁)							
(21)出願番号	特願平7-84147	(71)出願人 000003207								
		トヨタ自動車株式会社								
(22)出願日	平成7年(1995)4月10日	愛知県豊田市トヨタ町14	番地 .							
		(72)発明者 辻 慎二								
		愛知県豊田市トヨタ町14	路地 トヨタ自動							
		車株式会社内								
		(72)発明者 村知 幹夫								
		愛知県豊田市トヨタ町14	幹地 トヨタ自動							
		車株式会社内								
		(74)代理人 弁理士 大川 宏								

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【目的】 高温時における担体の比表面積の低下を防止 するとともに、NO₁ 吸蔵材のNO₁ 吸蔵能を高く維持 する。

【構成】 リン酸ジルコニウムからなる担体と、担体に 担持されたアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類 元素から選ばれる少なくとも一種のNO、吸蔵材と、担 体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とす る。リン酸ジルコニウムはそれ自体が耐熱性が高く、ま たNO、吸蔵材との反応もない。そして酸性酸化物であ るのでSO、を寄せつけず硫黄被毒も防止される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中の酸素濃度が該排ガス中の被酸 化成分を酸化するのに必要な化学量論比を超える酸素過 剰雰囲気において該排ガス中の窒素酸化物を浄化する排 ガス浄化用触媒であって、

リン酸ジルコニウムからなる担体と、該担体に担持され たアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から 選ばれる少なくとも一種のNO、吸蔵材と、該担体に担 持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする排ガ ス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、自動車などの内燃機関 から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関 し、さらに詳しくは、酸素過剰の排ガス、すなわち排ガ ス中に含まれる一酸化炭素 (CO)、水素 (H2) 及び 炭化水素(HC)等の還元性成分を完全に酸化するのに 必要な酸素量より過剰の酸素を含む排ガス中の、窒素酸 化物(NO₁)を効率良く還元浄化できる排ガス浄化用 触媒に関する。

[0002]

【従来の技術】従来より、自動車の排ガス浄化用触媒と して、CO及びHCの酸化とNO: の還元とを行って排 ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような 三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからな る耐熱性基材にアーアルミナからなる多孔質担体層を形 成し、その多孔質担体層に白金(Pt)、ロジウム(R h)などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られて いる。また、酸素吸蔵能をもつセリア(セリウム酸化 物)を併用し、低温活性を高めた三元触媒も知られてい 30 る。

【0003】一方、近年、地球環境保護の観点から、自 動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭 素(CO₂)が問題とされ、その解決策として酸素過剰 雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンパーンが 有望視されている。このリーンバーンにおいては、燃料 の使用量が低減されるため燃費が向上し、また燃焼排ガ スであるCO2 の発生を抑制することができる。

【0004】これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が 理論空燃比(ストイキ)の混合気が燃焼した排ガス中の 40 CO, HC, NO: を同時に酸化・還元し、浄化するも のであって、リーンパーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気 下におけるNO、の還元除去に対しては充分な浄化性能 を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においても効 率よくNO」を浄化しうる排ガス浄化用触媒及び排ガス 浄化システムの開発が望まれている。

【0005】そこで本願出願人は、先にアルカリ土類金 属とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス 浄化用触媒(特開平5-317652号公報)や、ラン

(特開平5-168860号公報) を提案した。これら の排ガス浄化用触媒によれば、リーン側ではNO。がア ルカリ土類金属やランタン(NOェ 吸蔵材)に吸蔵さ

れ、それがストイキ又はリッチ側で放出されてHCやC 〇などの還元性成分と反応するため、リーン側において もNO』の良好な浄化性能が得られる。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】ところがアルカリ土類 金属とPtをアルミナ担体に担持した排ガス浄化用触媒 10 では、耐久後のNO. 浄化率が十分でない場合があっ た。これは処理すべき排ガス中に存在する硫黄酸化物 (SO.) がBaなどのNO. 吸蔵材と反応して、例え ばBaはNO』の吸蔵能のないBaSO』に転化するた めである。生成した硫酸塩は高温でも安定であるためス トイキ及びリッチ時においても還元されず、NO、吸蔵 材のNO、吸蔵作用の復元が困難となる。この現象は 「硫黄被毒」として知られている。

【0007】また排ガス温度が800℃以上になると、 NOr吸蔵材とアルミナ担体とが反応してスピネル構造 20 の結晶が生成することが明らかとなった。アルミナ担体 自体は比表面積が約180m2/gと大きいが、これが スピネル構造の結晶となると比表面積は約1/4以下に 低下してしまう。そのためNO、吸蔵材及び触媒貴金属 も凝集して粒子が大きくなり、その結果NO。の吸蔵能 及び触媒性能が低下するという問題があった。

【0008】さらに、アルミナはアルカリ性酸化物であ るため硫黄酸化物を吸着しやすく、それによってNOx 吸蔵材が一層硫黄被毒されやすいという不具合もある。 この不具合は、シリカやチタニアなどの酸性酸化物から 担体を構成すれば解決できるが、シリカやチタニアは1 000℃程度における耐熱性に不足するという問題があ

【0009】本発明はこのような事情に鑑みてなされた ものであり、高温時においても担体の比表面積の低下を 防止するとともに、NO、吸蔵材のNO、吸蔵能を高く 維持することを目的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発 明の排ガス浄化用触媒は、排ガス中の酸素濃度が排ガス 中の被酸化成分を酸化するのに必要な化学量論比を超え る酸素過剰雰囲気において排ガス中の窒素酸化物を浄化 する排ガス浄化用触媒であって、リン酸ジルコニウムか らなる担体と、担体に担持されたアルカリ金属、アルカ リ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種 のNO、吸蔵材と、担体に担持された触媒費金属と、か らなることを特徴とする。

[0011]

【作用】本発明の排ガス浄化用触媒では、リン酸ジルコ ニウムを担体としている。リン酸ジルコニウムは約10 タンとPtを多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒 50 00 $\mathbb C$ 程度の高温に耐える耐熱性を有している。したが

って高温下においても担体の状態変化がなく、NO、吸 蔵材との反応も生じないので、高温時における比表面積 の低下が防止され、かつNO、吸蔵材や触媒貴金属の凝 集が防止されている。したがってNO、吸蔵材は高温に おいてもその機能を確実に発揮し、触媒貴金属の触媒作 用も高い状態が維持される。

【0012】またリン酸ジルコニウムが結晶質であれ ば、NO、吸蔵材をイオン交換担持することができる。 このようにすればリン酸ジルコニウムの水素イオンがア ルカリ金属、アルカリ土類金属あるいは希土類元素の少 10 なくとも一種のイオンで置換されているので、約130 0℃程度までの耐熱性をもたせることができる。さらに リン酸ジルコニウムはシリカやチタニアと同様に酸性酸 化物であるので、硫黄酸化物を寄せつけない。したがっ てNO、吸蔵材の硫黄被毒も効果的に防止される。

【0013】なお、触媒貴金属はセリアに担持させ、そ れをリン酸ジルコニウム担体に含有させるようにするの が好ましい。例えば白金は酸素分圧が高いリーン側でシ ンタリングし易いが、セリアは酸素吸蔵・放出能を有し ているので、リーン側であっても触媒貴金属周囲の酸素 20 分圧が低くなるため触媒貴金属のシンタリングが防止さ れ、NO、の酸化・還元能の低下が一層防止される。

[0014]

【実施例】

〔発明の具体例〕リン酸ジルコニウムは、結晶質及び非 晶質のいずれも用いることができる。そしてリン酸ジル コニウム担体に担持されるアルカリ金属、アルカリ土類 金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種のNO r 吸蔵材の担持量は、40重量%以下が好ましく、10 多くなると熱劣化により比表面積が低下する傾向にあ り、少な過ぎると初期からNO、吸蔵容量が低くなる。

【0015】アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウ ム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが 挙げられる。また、アルカリ土類金属とは周期表2A族 元素をいい、パリウム、ペリリウム、マグネシウム、カ ルシウム、ストロンチウムが挙げられる。また希土類元 素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、 セリウム、プラセオジム、ネオジムなどが例示される。

【0016】このNO、吸蔵材をリン酸ジルコニウム担 40 体に担持する方法としては、従来の含浸担持法、イオン 交換法などが利用できる。触媒貴金属としては、例えば Pt、Pd及びRhの1種又は複数種を併用することが できる。その担持量は、触媒貴金属の合計量として、リ ン酸ジルコニウム担体100gに対して0.2~40g が好ましく、1~20gが特に好ましい。排ガス浄化用

触媒全体の体積1リットル当たりに換算すれば、0.2 4~48gが好ましく、1.2~24gが特に好まし 41

【0017】触媒貴金属の担持量をこれ以上増加させて も活性は向上せず、その有効利用が図れない。また触媒 貴金属の担持量がこれより少ないと、実用上十分な活性 が得られない。なお、触媒貴金属をリン酸ジルコニウム 担体に担持させるには、その塩化物や硝酸塩等の溶液を 用いて、含浸法、噴霧法、スラリー混合法などを利用し て従来と同様に担持させることができる。

(実施例)

(実施例1) 塩化ジルコニウム(ZrOCl2 ・8H2O) にリン 酸(H₃ PO₄) を添加して非晶質リン酸ジルコニウム水和物 (Zr(H₂PO₄)₂(OH)₂)を生成し、900℃で5時間焼成し て非晶質リン酸ジルコニウム((2r0)₂(HPO₄)₂) の粉末を 得た。

【0018】このリン酸ジルコニウム粉末に次いで所定 濃度のジニトロジアンミン白金水溶液を所定濃度含浸さ せ、250℃で1時間焼成してPtを担持した。所定濃 度のジニトロジアンミン白金水溶液を所定量含浸させ、 250℃で1時間焼成してPtを担持した。次いで所定 濃度の酢酸セシウム水溶液を所定量含浸させ、500℃ で1時間焼成してCsを担持した。Csは酸化セシウム として20.0重量%担持され、Ptは1.5重量%担 持された。

【0019】得られたNO.吸蔵還元触媒粉末から常法 によりペレット触媒を調製し、表1に示すモデルガスA (ストイキ)のガス雰囲気にて900℃で5時間熱処理 した。熱処理後のペレット触媒について、比表面積を測 ~ 30 重量%が特に望ましい。NO、吸蔵材の担持量が 30 定し、X線回折により結晶構造を解析するとともに、N〇、吸蔵容量を測定した。結果を表2に示す。なお比表 面積はBET一点法で行い、X線回折は粉末X線回折に より測定した。またNO、吸蔵容量は、触媒入りガス温 度350℃の条件で先ず表1のモデルガスAを流し、次 いでリーンのモデルガスB (A/F=22) に切り換え て、ペレット触媒1g当たりが30分間に吸蔵したNO 1 の量を測定した。

> 【0020】また未処理の上記ペレット触媒を用い、触 媒入りガス温度400℃の条件で、SO2を含まないス トイキのモデルガスAを1時間流通し、次いでSO2を 50ppm含むリーンのモデルガスCを1時間流通させ る硫黄被毒処理を行った。その後上記と同様にしてNO ・吸蔵容量を測定し、結果を表2に示す。

[0021]

【表1】

CO2 空燃比 CO **⊞**0 SO₂ N₂ モデル NO Ca Ha ガス **DDE DDEC** 8 X 8 **ppm** 残部 ストイキ Α 200 2000 0.3 10 10 10 10 残部 リーン В 500 2000 0.1 リーン 500 2000 0.1 10 10 50 残部 С

(実施例2) 表2に示すように、酸化セシウムとして4 0 重量%担持させたこと以外は実施例1と同様にしてペ レット触媒を調製し、同様にして測定した結果を表2に 示す。

(実施例3) 酢酸セシウムの代わりに酢酸バリウムを使 用して酸化物換算で22重量%担持させたこと以外は実 施例1と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして 測定した結果を表2に示す。

(実施例4) 酢酸セシウムに加えて酢酸パリウム及び酢 酸ランタンを使用して酸化物換算の合計で30重量%担 20 持させたこと以外は実施例1と同様にしてペレット触媒 を調製し、同様にして測定した結果を表2に示す。な お、酸化セシウム、酸化パリウム及び酸化ランタンの酸 化物比は10:10:10である。

(実施例5) 35gのセリア粉末に所定濃度のジニトロ ジアンミン白金水溶液を所定量含浸させ、250℃で1 時間焼成して2gのPtを担持させて、Pt担持セリア 粉末を調製した。

【0022】続いて、実施例1で調製されたCsを担持 した非晶質リン酸ジルコニウム粉末150gと、上記P 30 量%である。 t 担持セリア粉末37gとをポールミルにて混合し、混 合後120℃で乾燥させた。得られた粉末から実施例1 と同様にペレット触媒を調製し、実施例1と同様の測定 を行った結果を表2に示す。

(実施例6) 実施例1で調製したリン酸ジルコニウム粉 末に所定濃度の酢酸リチウム水溶液を所定量含浸させ、 500℃で1時間焼成してLiを酸化リチウムとして2 0 重量%担持した。そして実施例5と同様にしてPt担 持セリア粉末と混合し、ペレット触媒を調製して実施例 1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。

(実施例7) 実施例1で調製したリン酸ジルコニウム粉 末に所定濃度の酢酸カリウム水溶液を所定量含浸させ、 500℃で1時間焼成してKを酸化カリウムとして20 重量%担持した。そして実施例5と同様にしてP t 担持 セリア粉末と混合し、ペレット触媒を調製して実施例1 と同様に測定を行った。結果を表2に示す。

(実施例8) 実施例1で調製したリン酸ジルコニウム粉 末に所定濃度の硝酸マグネシウム水溶液を所定量含浸さ せ、500℃で1時間焼成してMgを酸化マグネシウム として20重量%担持した。そして実施例5と同様にし 50 し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示

てPt担持セリア粉末と混合し、ペレット触媒を調製し て実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。

(実施例9) 実施例1で調製した非晶質リン酸ジルコニ ウム粉末を、1150℃で5時間焼成して結晶質リン酸 ジルコニウム粉末((ZrO)₂P₂O₇)を得た。

【0023】この結晶質リン酸ジルコニウム粉末を所定 濃度の硝酸セシウム水溶液中に含浸し、引き上げた後5 00℃で1時間焼成してCsをイオン交換担持した。C s は酸化セシウムとして10重量%担持された。なお、 非晶質リン酸ジルコニウム粉末はイオン交換担持が困難 であるので含浸担持とする必要があるが、結晶質リン酸 ジルコニウム粉末はイオン交換担持が可能である。

【0024】続いて実施例5と同様にしてPt担持セリ ア粉末と混合し、ペレット触媒を調製して実施例1と同 様に測定を行った。結果を表2に示す。

(実施例10) 硝酸セシウム水溶液の代わりに酢酸パリ ウム水溶液を用いたこと以外は実施例9と同様にしてペ レット触媒を調製し、実施例1と同様に測定を行った。 結果を表2に示す。Baの担持量は酸化物として10重

(実施例11) 硝酸セシウム水溶液の代わりに硝酸イッ テルピウム水溶液を用いたこと以外は実施例9と同様に してペレット触媒を調製し、実施例1と同様に測定を行 った。結果を表2に示す。Ybの担持量は酸化物として 10重量%である。

(実施例12) 硝酸セシウムに加えて酢酸パリウム及び 酢酸ランタンを含む混合水溶液を用いたこと以外は実施 例9と同様にしてペレット触媒を調製し、実施例1と同 様に測定を行った。結果を表2に示す。Cs, Ba及び 40 Laの合計担持量は酸化物として10重量%であり、C s, Ba及びLaの酸化物比は8:1:1である。

(比較例1) 非晶質リン酸ジルコニウム粉末の代わりに 非晶質アルミナ粉末を用い、所定濃度のジニトロジアン ミン白金水溶液を所定量含浸させ、250℃で1時間焼 成してPtを担持した。次いで所定濃度の酢酸バリウム 水溶液を所定量含浸させ、500℃で1時間焼成してB aを担持した。Baは酸化パリウムとして10.0重量 %担持され、Ptは1.5重量%担持された。

【0025】そして実施例1と同様にペレット触媒化

す。

(比較例2) Baの担持量を酸化物として20重量%と したこと以外は比較例1と同様にしてペレット触媒を調 製し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示 す。

(比較例3) Baの担持量を酸化物として40重量%と したこと以外は比較例1と同様にしてペレット触媒を調 製し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示 す。

(比較例4) 非晶質リン酸ジルコニウム粉末の代わりに 10 (比較例6) アルミナとチタニアの混合比率を表2に示 非晶質アルミナとチタニアの混合粉末を用い、所定濃度 のジニトロジアンミン白金水溶液を所定量含浸させ、2 50℃で1時間焼成してPtを担持した。次いで所定濃 度の酢酸パリウム水溶液を所定量含浸させ、500℃で 1時間焼成してBaを担持した。Baは酸化パリウムと

して10.0重量%担持され、Ptは1.5重量%担持 された。アルミナとチタニアの混合比率は表2に示す。

【0026】そして実施例1と同様にペレット触媒化 し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示

(比較例5) アルミナとチタニアの混合比率を表2に示 すように異ならせたこと以外は比較例4と同様にしてペ レット触媒を調製し、実施例1と同様に測定を行った。 結果を表2に示す。

すように異ならせたこと以外は比較例4と同様にしてペ レット触媒を調製し、実施例1と同様に測定を行った。 結果を表2に示す。

[0027]

【表2】

がってが かつこでが かつこでが かってが

10

	曹						No.	שתנו	No.	2	3	2	2	2				4	בׁ	ᆂ
	900 ℃×5 h 熱処理	X線回折結果	PU、外は非晶質	PUSAは非晶質	PU、外は非晶質	PU、外は非晶質	Pt、UIJU外は非晶質	Pt、划沙外は非晶質	Pt、划水从外は非晶質	Pt、划7以外は非晶質	枯晶: Pt. U7, 小様ツ	結晶: Pt. UP. 小酸ジ	枯晶: 凡, 切7. 小蔵ツ	結晶:Pt. UN. 小酸シ	枯晶: BaA1,0, Pt	結局: BaAl 20. Pt	株晶: BaA1,0, Pt	BaA1204, TiA1204.	BaAl 204. TiAl 204.	BaAl 204. TiAl 304.
		r —			_			L_	ļ	<u> </u>			_							
	NO* 吸藏容量(mg/g)	硫黄被毒後	0.242	0.252	0.207	0.264	0.292	0.195	0.220	0. 177	0. 162	0.154	0.128	0. 132	00.001	0.001	0.000	0. 102	0. 131	0.142
	NO. 吸	熱処理後	0.250	987 0	0.220	0.273	0.306	0. 182	0.236	161 '0	0.176	0.158	0. 135	0.143	0.008	0.004	0.005	0.005	0.003	0.003
	比表面假	(8/z ^w)	146	1 1 5	141	133	155	152	154	145	151	147	139	127	102	93	7.8	89	53	5 1
	Γ_{i0_2}	wt%	-	1	_	ţ	j	1	Ι	1	_	Ι	-	1			ı	10	20	30
	A1 203	wt%	1	1	-	-	1		_	_	_		_	-	88. 5	78. 5	68. 5	68. 5	58. 5	48.5
	CeO_2	vt%	1	1	1		18.7	18.7	18. 7	18.7	18.5	18.5	18.5	18.5	Ι	1	-	ļ	1	ì
	P t	wt%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.1	1.1	1.1	1.1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	17:27	wt%	78. 5	58.5	76. 5	68.5	60.2	60.2	60.2	60.2	70.0	70.0	70.0	70.0	1	1	ī	١	1	I
ı		-	$\overline{}$	_	$\overline{}$	$\overline{}$	_				_	_	\rightarrow	_		_				_

非晶質

20.0 10, 0

MB C s

 ∞ 6

非晶質

20.02 20.0

絽

粘晶質 結晶質 枯晶質 精晶質

> 10, 0 10, 0

 \mathbf{B} >

<u>e</u>

Cs+Ba+La

2

 \mathbf{B} \mathfrak{A} $\mathbf{\alpha}$

20.0 10.0

丑

20.0

Ва

4

₫.

B

数

非晶質 非晶質

C 7 \mathbf{x}

S 9

Cs+Ba+La

黑

(NO* 吸蔵材の wt/約は酸化物換算の値)

8

ŭ

 \mathbf{B} Ω

വ 9

窒

【0028】 (評価) 表2より、各実施例のペレット触 媒は、比較例に比べて熱処理後の比表面積が大きく、リ ン酸ジルコニウム担体の耐熱性が優れていることがわか る。また各実施例のペレット触媒は、熱処理後における NO、吸蔵容量が比較例より大きく、NO、吸蔵能の耐 熱性に優れていることもわかる。このように比較例のペ レット触媒が熱処理後のNO、吸蔵能に劣るのは、X線 回折結果よりわかるように、NOr吸蔵材とアルミナと が反応したことに起因している。

20.0

S O \circ 囟

vt.

潤

40.0 22.0 30.0 20.0

NO、財腦力

毒後のNO. 吸蔵容量が比較例より大きく、硫黄被毒も 防止されていることが明らかである。そして実施例1と 実施例5の比較などから、Ptをセリアに担持させるこ とにより比表面積が一層高く、NO、吸蔵能もさらに向 上していることが明らかである。これはPtのシンタリ ングが防止されているため、NO、吸蔵材の凝集も生じ にくくなったためであろうと推察される。

[0030]

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によ 【0029】さらに各実施例のペレット触媒は、硫黄被 50 れば、高温時においても比表面積の低下が防止され、 ${
m N}$

O: 吸蔵能を高く維持することができる。したがって本 る。 発明の排ガス浄化用触媒は耐熱性にきわめて優れてい 12